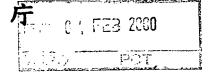
PATENT OFFICE JAPANESE GOVERNMENT



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 Date of Application:

1999年 9月 9日

Application Number:

平成11年特許顯第255887号

顴 出 Applicant (s):

積水化成品工業株式会社

PRIORITY COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



ر ا ا

2000年 1月21日

特許庁長官 Commissioner, Patent Office



特平11-255887

【書類名】

特許願

【整理番号】

104095

【提出日】

平成11年 9月 9日

【あて先】

特許庁長官殿

【国際特許分類】

C08J 9/34

C08L 67/00

C08J 9/16

【発明者】

【住所又は居所】

滋賀県守山市守山4-1-14-203

【氏名】

松村 英保

【発明者】

【住所又は居所】

滋賀県近江八幡市中小森町659-15

【氏名】

森岡 郁雄

【発明者】

【住所又は居所】

奈良県天理市富堂町156-11

【氏名】

平井 孝明

【特許出願人】

【識別番号】

000002440

【住所又は居所】

大阪府大阪市北区西天満二丁目4番4号

【氏名又は名称】

積水化成品工業株式会社

【代理人】

【識別番号】

100075155

【弁理士】

【氏名又は名称】

亀井 弘勝

【選任した代理人】

【識別番号】

100087701

【弁理士】

【氏名又は名称】 稲岡 耕作

【選任した代理人】

【識別番号】 100101328

【弁理士】

【氏名又は名称】 川崎 実夫

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010799

【納付金額】

21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】

明細書 1

【物件名】

要約書 1

【包括委任状番号】 9401517

【プルーフの要否】 要

特平11-255887

【書類名】 明細書

【発明の名称】 熱可塑性ポリエステル系樹脂積層体とその製造方法 【特許請求の範囲】

【請求項1】

熱可塑性ポリエステル系樹脂の予備発泡粒子からなる型内発泡成形体に直接に、熱可塑性ポリエステル系樹脂のフィルムまたはシートが積層、一体化された積層体であって、当該フィルムまたはシートの、常温における、型内発泡成形体からのはく離強度が5N/25mm以上であることを特徴とする熱可塑性ポリエステル系樹脂積層体。

【請求項2】

予備発泡粒子を型内発泡成形する型内に、その結晶化度が15%以下の範囲に ある熱可塑性ポリエステル系樹脂のフィルムまたはシートを装着して型締めした のち、上記型内に、

結晶化ピーク温度が130℃以上である熱可塑性ポリエステル系樹脂を予備発 泡させて得た、結晶化度が8%以下の範囲にある予備発泡粒子を充てんし、90 ~130℃の温度で型内発泡成形することにより、

型内発泡成形体の成形と同時に、当該型内発泡成形体に、上記フィルムまたは シートを積層、一体化することを特徴とする熱可塑性ポリエステル系樹脂積層体 の製造方法。

【請求項3】

熱可塑性ポリエステル系樹脂が、全成分中に、イソフタル酸、およびシクロヘキサンジメタノールからなる群より選ばれた少なくとも1種の成分を、総量で0.5~10重量%の範囲で含有するものである請求項2記載の熱可塑性ポリエステル系樹脂積層体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】

本発明は、熱可塑性ポリエステル系樹脂積層体と、その製造方法とに関するものである。

[0002]

【従来の技術】

熱可塑性ポリエステル系樹脂は剛性が大きく、形状安定性がよく、耐薬品性などにもすぐれるという、ポリスチレンやポリオレフィンには見られないすぐれた 性質を有している。

そこで熱可塑性ポリエステル系樹脂を発泡させて、軽量で、しかも耐熱性、断熱性、緩衝性、耐薬品性などにすぐれた発泡成形体を製造することが企図されている。

[0003]

熱可塑性ポリエステル系樹脂としては、たとえばジカルボン酸としてのテレフタル酸と、ジオールとしてのエチレングリコールやブチレングリコールとを重縮合反応させるなどして合成される、ポリエチレンテレフタレート(PET)やポリブチレンテレフタレート(PBT)などが最も一般的である。

熱可塑性ポリエステル系樹脂の発泡成形体を製造する方法の1つとして、ポリスチレンやポリオレフィンの場合と同様に、まず樹脂に発泡剤を含浸させ(含浸工程)、ついで加熱して予備発泡させるとともに粒子化して予備発泡粒子を得たのち(予備発泡工程)、この予備発泡粒子を金型に充てんし、加熱膨張させて発泡成形体を製造する(型内発泡成形工程)方法が考えられる。

[0004]

しかし、前記PETなどの熱可塑性ポリエステル系樹脂は、一般にガスバリヤー性が高く、発泡剤を含浸するのに多大な時間を要するために、上記の方法では時間、コストおよび手間がかかるという問題がある。

また、PETなどの通常の熱可塑性ポリエステル系樹脂は加熱によって結晶化しやすいために、上記含浸時、および次工程である予備発泡時に高温で長時間、加熱されると、製造された予備発泡粒子は結晶化度が過度に高く、その結果、型内発泡成形時の発泡融着性が著しく低いものとなってしまう。

[0005]

そしてかかる予備発泡粒子、とくにその結晶化度が25%を超えるような予備 発泡粒子は、金型内で型内発泡成形しても粒子同士がほとんど融着しないために 、良好な発泡成形体が得られないという問題を生じる。

特開昭51-50365号公報には、PETなどの熱可塑性ポリエステル系樹 脂を湿式成形もしくは乾式成形した未延伸成形物に、当該熱可塑性ポリエステル 系樹脂に対して非溶媒または難溶媒である低沸点液体を含浸させたポリエステル 系潜在発泡性成形物について記載されており、この潜在発泡性成形物を可塑化温 度以上に加熱することによって、極めて嵩高な発泡成形体が得られたことが報告 されている。

[0006]

しかし上記の公報には、熱可塑性ポリエステル系樹脂に低沸点液体を含浸させ るための時間は長いほど好ましい旨の記載があり、実際には4~5時間以上含浸 させていることから、この方法では、依然として時間、コストおよび手間がかか ることが明らかである。

また上記の方法では、まず所定の発泡成形体の元になる形状を有する未発泡の 1個の成形物(未延伸成形物)を製造し、それに低沸点液体を含浸させたのち、 発泡させて、最終製品である発泡成形体を製造しており、多数の予備発泡粒子を 金型内に充てんして型内発泡成形することについては何ら記載されていない。

[0007]

これは、前述したように長時間の加熱によって熱可塑性ポリエステル系樹脂の 結晶化度が過度に髙くなると、予備発泡粒子の、型内発泡成形時の発泡融着性が 著しく低くなって、実用的な強度を有する型内発泡成形体が得られないからであ る。

それゆえ上記の方法では、未延伸成形物を製造する際と発泡成形体を製造する 際のそれぞれの工程において、所定の形状に対応した別個の金型が必要であるた め、通常の、予備発泡粒子を金型内に充てんして型内発泡成形する方法に比べて 、発泡成形体の形状設計の自由度が制限されるとともに、コストが髙くつくとい う問題がある。

[0008]

発明者のうち平井らは先に、他の発明者とともに、熱可塑性ポリエステル系樹 脂を、押出機での髙圧溶融下、発泡剤と混合し、大気圧中に押し出して予備発泡」

3

させたのち切断するなどして製造した発泡粒子を予備発泡粒子として、金型内に 充てんして型内発泡成形する方法を提案した(特開平8-174590号公報)

この方法によれば、熱可塑性ポリエステル系樹脂に発泡剤を含浸させる工程を 省略できるため、時間、コストおよび手間を省くことができる。

[0009]

また熱可塑性ポリエステル系樹脂が、従来法のように長時間にわたって高温に さらされないために、製造される予備発泡粒子の結晶化度はあまり上昇せず、型 内発泡成形時の発泡融着性が著しく低くなることが防止され、粒子間に隙間のな い良好な型内発泡成形体を得ることが可能となる。

しかし熱可塑性ポリエステル系樹脂の型内発泡成形体を、これまでよりもさら に幅広い分野で活用するためには、たとえばその表面が平滑で印刷性などがよい こと、美麗で外観にすぐれること、より高強度で耐衝撃性などにすぐれること、 などが求められており、型内発泡成形体単品ではこれらの要求を十分に満足する ことができない。

[0010]

【発明が解決しようとする課題】

そこで、かかる要求を満足するために、型内発泡成形体の表面に、同じ熱可塑性ポリエステル系樹脂のフィルムまたはシートを積層、一体化することが検討されたが、この両者を、たとえば接着剤を用いて接着したのでは、製造された積層体が、異種の成分である接着剤を含むために、リサイクルに支障を来すという問題があった。

[0011]

また型内発泡成形体と、フィルムまたはシートとを貼り合わせて接着する工程 や、あるいはその前に、この両者のうちの少なくとも一方に接着剤を塗布する工 程などが増加するために、第3の材料である接着剤が加わることと相まって、時 間、コストおよび手間がかかるという問題もあった。

特開平9-156005号公報には、

① 発泡剤を添加して発泡性を付与した熱可塑性ポリエステル系樹脂と、発泡剤

特平11-255887

を添加していない非発泡性の熱可塑性ポリエステル系樹脂とをそれぞれ、押出機から、溶融状態で1つの金型内に導いて、当該金型内で層状に積層、一体化したのち、大気中に押し出して発泡性の熱可塑性ポリエステル系樹脂の層を発泡させる、

- ② 別々に押出成形した熱可塑性ポリエステル系樹脂の発泡層と非発泡層とを、押出直後の、少なくともその表面が溶融状態にあるうちに重ね合わせ、ロール間を通して押圧するなどして貼り合わせて一体化する、
- ③ あらかじめ押出成形などした熱可塑性ポリエステル系樹脂の発泡層の表面に 、非発泡性の熱可塑性ポリエステル系樹脂を溶融、押し出して積層、一体化する

といった方法によって、発泡層と非発泡層とを直接に積層、一体化して積層体を 製造することが記載されている。

[0012]

また特開平7-9547号公報には、あらかじめ押出成形などした熱可塑性ポリエステル系樹脂の発泡層と非発泡層とを重ね合わせ、熱ロールを通して熱接着することで、上記と同様の積層体を製造することが記載されている。

しかし、これらの方法はいずれも、厚みが一定でかつその表面が平面である発 泡シートに、フィルムやシートを積層、一体化する方法としては適しているもの の、厚みが一定でなかったり、あるいは積層する表面が平面でなく複雑な凹凸形 状を有していたりすることの多い型内発泡成形体の表面に、上記フィルムやシー トを積層、一体化する方法としては適していない。

[0013]

そこで、熱可塑性ポリエステル系樹脂の予備発泡粒子を型内発泡成形するための型内の、所定の位置に、熱可塑性ポリエステル系樹脂のフィルムまたはシートを装着して型締めしたのち、上記型内に予備発泡粒子を充てんして型内発泡成形することによって、型内発泡成形体の成形と同時に、当該型内発泡成形体に、上記フィルムまたはシートを直接に積層、一体化することが検討された。

しかし従来は、上記の方法によって型内発泡成形体とフィルムまたはシートと を一体化して積層体を製造することが全くできなかったり、あるいは一体化でき たとしても、得られた積層体は積層の効果が不十分で、その強度や外観などが、 フィルムやシートを積層していない型内発泡成形体単品と比べてあまり改善され ないために、前述した要求を十分に満足できなかったりするという問題があった

[0014]

本発明の目的は、積層の効果が十分に発揮されるため、その表面が平滑で印刷性などがよく、美麗で外観にすぐれ、しかも高強度で耐衝撃性などにもすぐれるといったさまざまな要求を十分に満足しうる、新規な熱可塑性ポリエステル系樹脂積層体と、その製造方法とを提供することにある。

[0015]

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決するために、発明者らはまず、従来の、型内発泡成形体と、フィルムまたはシートとが積層、一体化された積層体において積層の効果が十分に 発揮されない原因について検討を行った。

その結果、従来の積層体は、上記両者のはく離強度が小さすぎるために、前記のように積層の効果が十分に発揮されず、強度や外観などが、フィルムやシートを積層していない型内発泡成形体単品と比べてあまり改善されないことが明らかとなった。

[0016]

そこで、型内発泡成形体と、フィルムまたはシートとがどの程度のはく離強度でもって積層、一体化されていれば積層の効果が十分に発揮されて、その強度や外観が、当該フィルムやシートを積層していない型内発泡成形体単品と比べて十分に改善された、良好な積層体が得られるかについて検討を行った結果、本発明を完成するに至った。

すなわち本発明の熱可塑性ポリエステル系樹脂積層体は、熱可塑性ポリエステル系樹脂の予備発泡粒子からなる型内発泡成形体に直接に、熱可塑性ポリエステル系樹脂のフィルムまたはシートが積層、一体化された積層体であって、当該フィルムまたはシートの、常温(23°C)における、型内発泡成形体からのはく離強度が5 N/25 mm以上であることを特徴とするものである。

[0017]

また発明者らは、前述した、所定の位置にフィルムまたはシートを装着して型締めした型内に予備発泡粒子を充てんして型内発泡成形することによって、型内発泡成形体の成形と同時に、上記フィルムまたはシートを直接に積層、一体化する積層体の製造方法において、型内発泡成形体と、フィルムまたはシートとを、上記のように高いはく離強度でもって強固に積層、一体化するには、具体的にどのようにすればよいかについても検討を行った。

[0018]

その結果、予備発泡粒子の結晶化度、当該予備発泡粒子を形成する熱可塑性ポリエステル系樹脂の結晶化ピーク温度、フィルムまたはシートの結晶化度、ならびに型内発泡成形の温度を所定の範囲に調整すればよいことを見出した。

すなわち、フィルムまたはシートとしては従来、積層体の耐熱性などを考慮して、およそ15%以上という結晶化度の高いものが使用されており、かかる結晶化度の高いフィルムまたはシートを、前記のように高いはく離強度でもって、型内発泡成形体と溶融、一体化するためには、およそ145℃程度という高温で型内発泡成形を行う必要がある。

[0019]

しかし一方、収縮が小さく、外観や強度にすぐれた型内発泡成形体を、たとえば発泡スチロールの製造などに使用される汎用の型内発泡成形機を用いて、一般的な型内発泡の成形条件でもって容易にかつ効率的に製造するためには、上記型内発泡成形の温度が130℃以下である必要があり、それゆえ型内発泡成形体の成形性を優先すると、前記のようにフィルムまたはシートが型内発泡成形体と全く一体化されなかったり、あるいはそのはく離強度が著しく低下して、積層の効果が十分に発揮されなかったりする。

[0020]

また前記PETなどの、従来の熱可塑性ポリエステル系樹脂は、その結晶化ピーク温度がおよそ125℃程度と低く、それゆえ結晶化を促進させるのに多量の熱を必要としないために加熱による結晶化の速度が速い上、樹脂の結晶化は、上記の結晶化ピーク温度よりもさらに低い温度で開始されることから、予備発泡粒

子の製造工程で結晶化が急速に進行して、ほとんどの場合、予備発泡粒子の結晶 化度が8%を超えてしまう。

[0021]

また予備発泡粒子の製造工程に工夫をして、その結晶化度を8%以下に抑えることができたとしても、得られた予備発泡粒子は上記のように結晶化の速度が速いために、たとえば前記汎用の型内発泡成形機を用いて、一般的な型内発泡の成形条件でもって型内発泡成形をした際などに結晶化が急速に進行してしまう。

このためこのいずれの場合にも、型内発泡成形時における、発泡粒子同士、あるいは発泡粒子のフィルムまたはシートに対する発泡融着性が著しく低下して、やはり前記のように、フィルムまたはシートが型内発泡成形体と全く一体化されなかったり、あるいはそのはく離強度が著しく低下して積層の効果が十分に発揮されなかったりする。

[0022]

また、上記のように発泡粒子同士の発泡融着性が著しく低下する結果、型内発 泡成形体自体の外観や強度なども悪化する。

また、型内発泡成形の温度が130℃を超えた場合には、前記のように収縮が 小さく、外観や強度にすぐれた型内発泡成形体を成形することができない。

一方、型内発泡成形の温度が90℃未満では、発泡粒子同士、あるいは発泡粒子の、フィルムまたはシートに対する発泡融着性が著しく低下して、やはり前記のように、フィルムまたはシートが型内発泡成形体と全く一体化されなかったり、あるいはそのはく離強度が著しく低下して積層の効果が十分に発揮されなかったりする他、型内発泡成形体自体の外観や強度なども悪化する。

[0023]

それゆえこれらの問題点を全て解消して、強度および外観にすぐれた熱可塑性ポリエステル系樹脂積層体を製造するには、予備発泡粒子の結晶化度が8%以下、当該予備発泡粒子を形成する熱可塑性ポリエステル系樹脂の結晶化ピーク温度が130℃以上、フィルムまたはシートの結晶化度が15%以下で、かつ型内発泡成形の温度が90~130℃である必要がある。

したがって本発明の熱可塑性ポリエステル系樹脂積層体の製造方法は、

予備発泡粒子を型内発泡成形する型内に、その結晶化度が15%以下の範囲に ある熱可塑性ポリエステル系樹脂のフィルムまたはシートを装着して型締めした のち、上記型内に、

結晶化ピーク温度が130℃以上である熱可塑性ポリエステル系樹脂を予備発泡させて得た、結晶化度が8%以下の範囲にある予備発泡粒子を充てんし、90~130℃の温度で型内発泡成形することにより、

型内発泡成形体の成形と同時に、当該型内発泡成形体に、上記フィルムまたはシートを積層、一体化することを特徴とするものである。

[0024]

【発明の実施の形態】

以下に、本発明を説明する。

〈熱可塑性ポリエステル系樹脂〉

本発明の積層体のうち、型内発泡成形体の元になる予備発泡粒子を形成する熱可塑性ポリエステル系樹脂としては、結晶化ピーク温度が130℃以上であるものが使用される。その理由は前述した通りである。すなわち結晶化ピーク温度が高いほど樹脂は、結晶化を促進させるのに多量の熱を必要とする、つまり結晶化の速度が遅いために、予備発泡粒子の結晶化度を8%以下の範囲に制限することが容易である上、型内発泡成形工程における結晶化の進行を抑制することもできる。それゆえ、とくに前述した汎用の型内発泡成形機を用いて、一般的な型内発泡の成形条件でもって型内発泡成形をした際などに、発泡粒子同士、ならびに発泡粒子とフィルムまたはシートとの発泡融着性を向上して、外観や強度にすぐれた型内発泡成形体、ならびに積層体を製造することができる。

[0025]

なお、熱可塑性ポリエステル系樹脂の結晶化ピーク温度の上限についてはとく に限定されないが、およそ180℃程度であるのが好ましい。

結晶化ピーク温度がこの範囲を超えた場合には、樹脂のガラス転移点が高くなるために型内発泡成形の条件幅が狭くなって成形が容易でなくなったり、あるいは型内発泡成形時に、型内発泡成形体の表面に収縮が発生しやすくなって外観の良好な積層体が得られないといった問題を生じるおそれがある。また、製造され

た積層体のうち型内発泡成形体が脆くなって、強度が低下するおそれもある。

[0026]

なお、これらの事実を併せ考慮して良好な予備発泡粒子、型内発泡成形体、ならびに積層体を製造することを考えると、熱可塑性ポリエステル系樹脂の結晶化ピーク温度は、上記の範囲内でもとくに132~175℃程度であるのが好ましく、135~170℃程度であるのがさらに好ましい。

上記結晶化ピーク温度は、示差走査熱量計 (DSC) を使用して、日本工業規格JIS K7121所載の測定方法に準じて測定される。

[0027]

具体的には、測定試料としての所定量の熱可塑性ポリエステル系樹脂をDSCの測定容器に充てんして、10℃/分の昇温速度で昇温しながら、上記結晶化ピーク温度が測定される。

上記のように、熱可塑性ポリエステル系樹脂の結晶化ピーク温度を130℃以上とするためには、当該熱可塑性ポリエステル系樹脂の元になるジカルボン酸、およびジオールの組成を変更して樹脂の分子構造をモディファイすることによって、樹脂が結晶生成しにくくなるように調整してやればよい。

[0028]

具体的にはたとえば、ジカルボン酸として式(1):

[0029]

【化1】

[0030]

で表されるイソフタル酸を使用するか、あるいはジオールとしてシクロヘキサンジメタノールを使用するか、またはこの両者を併用するとともに、いずれか一方を単独で使用する場合はその単独での含有割合を、また両者を併用する場合はその合計の含有割合を、それぞれ全成分中の、0.5~10重量%の範囲に限定することによって、熱可塑性ポリエステル系樹脂の結晶化ピーク温度が、前記のよ

うに130℃以上とされる。

[0031]

イソフタル酸および/またはシクロヘキサンジメタノールの含有割合が上記の範囲に限定されるのは、両成分の含有割合が上記の範囲未満では結晶化ピーク温度が130℃未満となり、また逆に両成分の含有割合が上記の範囲を超えた場合には結晶化ピーク温度が180℃を超えるために、このいずれの場合にも、前記のように外観や強度にすぐれた積層体を製造できないおそれがあるからである。

なおイソフタル酸および/またはシクロヘキサンジメタノールの含有割合は、 上記の事実を考慮して良好な予備発泡粒子、型内発泡成形体、ならびに積層体を 製造することを考えると、上記の範囲内でもとくに 0.6~9.5重量%程度で あるのが好ましく、0.7~9重量%程度であるのがさらに好ましい。

[0032]

上記のうちシクロヘキサンジメタノールとしては、2つのメタノール部分がそれぞれシクロヘキサン環の1位と4位に置換した、式(2):

[0033]

【化2】

[0034]

で表される1,4-シクロヘキサンジメタノールが基本的に使用されるが、2つのメタノール部分がシクロヘキサン環の他の位置に置換した異性体も、少量であれば併用可能である。

上記イソフタル酸、およびシクロヘキサンジメタノールとともに熱可塑性ポリエステル系樹脂を構成する他の成分のうちジカルボン酸としては、たとえばテレフタル酸やフタル酸などがあげられる。

[0035]

 ジオール)、テトラメチレングリコール(1, 4 – ブタンジオール)、2, 3 – ブチレングリコール(2, 3 – ブタンジオール)、ネオペンチルグリコールなどがあげられる。

また、熱可塑性ポリエステル系樹脂の原料には、上記の各成分に加えて、たとえば酸成分として、トリメリット酸などのトリカルボン酸、ピロメリット酸などのテトラカルボン酸などの、三価以上の多価カルボン酸やその無水物、あるいはアルコール成分として、グリセリンなどのトリオール、ペンタエリスリトールなどのテトラオールなどの、三価以上の多価アルコールなどを、前述した、熱可塑性ポリエステル系樹脂の結晶性や結晶化の速度などに影響を及ぼさない範囲で少量、含有させてもよい。

[0036]

本発明で使用する熱可塑性ポリエステル系樹脂は、上記の各成分を所定の割合、つまり前記のようにイソフタル酸および/またはシクロヘキサンジメタノールを、総量で0.5~10重量%の範囲で含有した原料を、従来同様に重縮合反応などさせることによって製造される。

また、本発明で使用する熱可塑性ポリエステル系樹脂は、イソフタル酸および /またはシクロヘキサンジメタノールの含有割合の異なる2種以上の熱可塑性ポ リエステル系樹脂を、その全成分中に占めるイソフタル酸および/またはシクロ ヘキサンジメタノールの含有割合が、総量で0.5~10重量%の範囲内となる ように配合し、たとえば押出機などを用いて、加熱下で溶融、混合することによっても製造できる。

[0037]

この方法によれば、予備発泡粒子の製造段階で、イソフタル酸および/またはシクロヘキサンジメタノールの含有割合の異なる2種以上の熱可塑性ポリエステル系樹脂の配合割合を変更するだけで、製造された予備発泡粒子における上記両成分の含有割合を調整できる。このため、樹脂の合成段階で両成分の含有割合を調整する場合に比べて調整作業を簡略化でき、仕様の変更などに柔軟に対応できるようになるという利点がある。

[0038]

特平11-255887

また、たとえば配合する熱可塑性ポリエステル系樹脂の1種として、使用済みのペットボトルなどから回収、再生した材料などを使用することにより、資源の有効な再利用化とゴミの減量化、ならびに予備発泡粒子の低コスト化を図ることが可能となるという利点もある。

なお上記の方法においては、2種以上の熱可塑性ポリエステル系樹脂間でのエステル交換反応により各樹脂がアロイ化して均一な熱可塑性ポリエステル系樹脂 となるように、加熱下で十分に溶融、混合してやるのが好ましい。

[0039]

なお、後述するように押出機などを用いて高圧溶融下、熱可塑性ポリエステル 系樹脂を、発泡剤と混合したのち予備発泡させ、ついで切断して予備発泡粒子を 製造する場合には、上記のように2種以上の樹脂の溶融、混合による均一な熱可 塑性ポリエステル系樹脂の作製を、少なくとも発泡剤の混合に先だって上記の押 出機中で行い、ついで連続して上記の製造方法を実施するのが、効率的であり好 ましい。

[0040]

ただし、あらかじめ別の装置を用いて2種以上の樹脂を溶融、混合して作製しておいた均一な熱可塑性ポリエステル系樹脂を押出機に投入して、上記の製造方法により予備発泡粒子を製造しても構わない。

本発明で使用する熱可塑性ポリエステル系樹脂の、結晶化ピーク温度以外の物性についてはとくに限定されない。

ただし熱可塑性ポリエステル系樹脂は、予備発泡粒子を製造する際の溶融、混合性や、製造された予備発泡粒子を用いて型内発泡成形体を成形する際の成形性などを考慮すると、その固有粘度(測定温度:35℃、溶媒:オルソクロロフェノール)が0.6~1.5程度であるのが好ましい。

く予備発泡粒子〉

予備発泡粒子は、従来同様に、上記の熱可塑性ポリエステル系樹脂に発泡剤を 含浸させたのち、加熱して予備発泡させるとともに粒子化して製造してもよい。

[0041]

ただし、熱可塑性ポリエステル系樹脂に発泡剤を含浸させる工程を省略して時

間、コストおよび手間を省くとともに、製造される予備発泡粒子の結晶化度をさらに低くして、型内発泡成形時の発泡融着性の低下をさらに抑制するためには、 前述したように、上記熱可塑性ポリエステル系樹脂を高圧溶融下、発泡剤と混合 し、予備発泡させて予備発泡体を得たのち、これを切断して予備発泡粒子を製造 するのが好ましい。

[0042]

熱可塑性ポリエステル系樹脂を高圧溶融下、発泡剤と混合して予備発泡させる 方法としては、押出機を用いた押出発泡法が効率的であり、好適に採用される。

使用できる押出機はとくに限定されず、通常この種の押出発泡成形に使用される単軸押出機、二軸押出機などであり、さらにはこれらを連結したタンデム型押出機であっても良いが、十分な溶融、混合能力を有する押出機が好ましい。

押出機の口金としてはいろいろなものを使用することができる。たとえば、円環状の口金、フラット口金、ノズル口金、さらには複数のノズルが配置されたマルチノズル口金などがあげられる。これらの口金を使用して、シート状、板状、ロッド状などの、種々の形状の予備発泡体を作ることができる。

[0043]

予備発泡体を、上述した所定の形状とするためには、いろいろな方法が採用される。

たとえばシート状の予備発泡体を得るには、円環状の口金から押し出された円筒状の予備発泡体を、マンドレル上を進行させてシート状としたり、フラット口金より押し出された厚みのある板状の予備発泡体を、チルロールによりシート状としたりすればよい。

[0044]

また厚みのある板状の予備発泡体を得るためには、一対の金属板に密接させながら発泡を進行させて、所定の厚みとする方法などが採用される。

予備発泡体の冷却方法としては、空冷や水冷のほか、温度調整された冷却装置 に接触させるなど、いろいろな方法を用いることができる。

予備発泡体の冷却はできる限り速やかに行い、結晶化が過度に進行するのを抑制することが重要である。

特平11-255887

[0045]

このようにして製造した各種形状の予備発泡体を適宜、切断して円柱状、角状 、チップ状などとすることで予備発泡粒子が完成する。

上記予備発泡体の冷却と切断は、適宜のタイミングで行うことができる。

たとえば、口金より押し出された予備発泡体を、発泡中ないし発泡完了後の任 意の時点で水中に通すなどして冷却した後、ペレタイザーなどを用いて所定の形 状、大きさに切断してもよい。

[0046]

また口金から押し出された、発泡完了直前もしくは発泡完了直後でかつ冷却前の予備発泡体をすぐさま切断したのち、冷却してもよい。

さらに、シート状に押し出された予備発泡体は、一旦巻き取り機などによって ロール状に巻き取って保管した後、粉砕機や切断機にて切断してもよい。

かくして製造される予備発泡粒子の大きさは、平均粒径で表しておよそ0.5 ~5mm程度が好ましい。

[0047]

また予備発泡粒子の結晶化度は、前記のように汎用の発泡成形機を使用して、 通常の成形条件で発泡成形した際などに、発泡粒子同士、ならびに発泡粒子とフィルムまたはシートとの融着性にすぐれた、外観や強度にすぐれた積層体を得る ために、8%以下に限定される。

また、予備発泡粒子をつくる際に、まだ余熱をもっている予備発泡粒子同士が 合着しやすくなるのを防止するためには、上記結晶化度は、およそ1%以上であ るのが好ましい。

[0048]

なお予備発泡粒子の結晶化度は、上記の範囲内でもとくに1~7%程度であるのが好ましく、1~6%程度であるのがさらに好ましい。

結晶化度(%)は、先に述べた結晶化ピーク温度の測定と同様に、示差走査熱量計(DSC)を使用して、日本工業規格JIS K7121所載の測定方法に準じて測定した冷結晶化熱量と融解熱量とから、次式によって求められる。

[0049]

【数1】

[0050]

なお式中の、完全結晶PETのモルあたりの融解熱量は、高分子データハンドブック [培風館発行] の記載から26.9kJとする。

具体的には、測定試料としての所定量の予備発泡粒子をDSCの測定容器に充てんして、10℃/分の昇温速度で昇温しながら冷結晶化熱量と融解熱量とを測定し、その測定結果から、上記式に基づいて予備発泡粒子の結晶化度が求められる。

[0051]

予備発泡粒子の嵩密度は、当該予備発泡粒子を型内発泡成形して製造される発泡成形体の密度などに応じて適宜、調整できるが、通常は、発泡成形体の密度とほぼ等しい嵩密度であるのが好ましい。具体的には、 $0.01\sim1.0$ g/cm 3 程度であるのが好ましく、 $0.03\sim0.8$ g/cm 3 程度であるのがさらに好ましく、 $0.04\sim0.6$ g/cm 3 程度であるのがより一層、好ましい。

予備発泡粒子には、いろいろな添加剤を添加してもよい。

[0052]

添加剤としては、発泡剤の他に、たとえば難燃剤、帯電防止剤、着色剤、気泡調整剤などがあげられる。また、熱可塑性ポリエステル系樹脂の溶融特性を改良するために、グリシジルフタレートのようなエポキシ化合物、ピロメリット酸二無水物のような酸無水物、炭酸ナトリウムのようなIa、IIa族の金属化合物などを改質剤として単体、もしくは二種以上混合して添加することができる。とくにこれらの改質剤は、予備発泡粒子の発泡性を改善するだけでなく、得られた発泡粒子の独立気泡率を向上するため、予備発泡粒子の膨張力を大きくできるので有効である。

[0053]

本発明で使用できる発泡剤としては、大別すると、熱可塑性ポリエステル系樹

脂の軟化点以上の温度で分解してガスを発生する固体化合物、加熱すると熱可塑性ポリエステル系樹脂内で気化する液体、加圧下で熱可塑性ポリエステル系樹脂 に溶解させ得る不活性な気体などに分類されるが、このいずれを用いてもよい。

このうち固体化合物としては、たとえばアゾジカルボンアミド、ジニトロソペンタメチレンテトラミン、ヒドラゾルジカルボンアミド、重炭酸ナトリウムなどがあげられる。また気化する液体としては、たとえばプロパン、nーブタン、イソブタン、nーペンタン、イソペンタン、ヘキサンのような飽和脂肪族炭化水素、ベンゼン、キシレン、トルエンのような芳香族炭化水素、塩化メチル、フレオン(登録商標)のようなハロゲン化炭化水素、ジメチルエーテル、メチルーtertーブチルエーテルのようなエーテル化合物などがあげられる。さらに不活性な気体としては、たとえば二酸化炭素、窒素などがあげられる。

[0054]

なお前述したように熱可塑性ポリエステル系樹脂を、押出機を用いて高圧溶融下、発泡剤と混合し、押し出して予備発泡させたのち、切断して予備発泡粒子を製造する場合には、押出機の口金から押し出された瞬間に気化して溶融樹脂を発泡させるとともに、当該溶融樹脂の熱を奪う発泡剤、たとえば飽和脂肪族炭化水素、ハロゲン化炭化水素などを使用するのが好ましい。これらの発泡剤は、溶融した熱可塑性ポリエステル系樹脂を冷却する作用をし、予備発泡粒子の結晶化度を低く抑える効果があるため好ましい。

[0055]

また予備発泡粒子には、熱可塑性ポリエステル系樹脂の結晶性や結晶化の速度 に大きな影響を及ぼさない範囲で、たとえばポリプロピレン系樹脂などのポリオ レフィン系樹脂、ポリエステル系などの熱可塑性エラストマー、ポリカーボネー ト、アイオノマーなどを添加してもよい。

くフィルム、シート〉

上記予備発泡粒子の型内発泡成形体とともに積層体を形成する、熱可塑性ポリエステル系樹脂のフィルムまたはシートとしては、その機械的強度、耐熱性、耐薬品性、印刷適合性などの特性を考慮し、また材料としてのポリエステル系樹脂や、あるいは製品としてのフィルムやシート自体の入手、製造が容易であること

などから、前述したようにジカルボン酸としてのテレフタル酸と、ジオールとしてのエチレングリコールとを重縮合反応させるなどして合成されるPETを主成分とするフィルムまたはシートが好適に使用される。

[0056]

ただし、フィルムまたはシートを形成する熱可塑性ポリエステル系樹脂としては、積層体の特性に影響を与えない範囲であれば、前述した他の酸成分やアルコール成分を含有するものを使用してもよい。

フィルムまたはシートは、前述したようにその結晶化度が15%以下である必要がある。その理由は前述した通りである。なお結晶化度の下限はとくに限定されず、結晶化度が0%であるいわゆる非晶性の熱可塑性ポリエステル系樹脂にて形成されたフィルムまたはシートを使用することもできる。

[0057]

上記フィルムまたはシートとしては、その厚みが50μm~1mm程度で、かつ結晶化度が15%以下の所定の値に設定された市販の、非発泡の熱可塑性ポリエステル系樹脂フィルムやシートなどがいずれも使用可能である。ただし表面の平滑性など、その外観を考慮すると、押出成形によって製造されフィルムやシートが好適に使用される。

またシートとしては発泡シートを使用することもできる。

[0058]

発泡シートを製造する方法としては、押出機を用いて、熱可塑性ポリエステル 系樹脂を高圧溶融下、発泡剤と混合し、大気中に押し出して発泡させる押出発泡 法が効率的であり、好適に採用される。

使用できる押出機はとくに限定されず、前述した予備発泡粒子のところで説明 した単軸押出機、二軸押出機や、これらを連結したタンデム押出機など、通常こ の種の押出発泡成形に使用される押出機がいずれも使用可能であるが、やはり十 分な溶融、混合能力を有するものが好ましい。

[0059]

押出発泡成形された発泡シートは、結晶化が過度に進行するのを抑制するため に、発泡とほぼ同時に速やかに冷却されることで、その結晶化度が前記15%以 下の範囲に調整される。発泡シートの冷却方法は、これも前述したように空冷や 水冷のほか、温度調整された冷却装置に接触させるなど、いろいろな方法を用い ることができる。

発泡シートの厚みはとくに限定されないが、積層体に十分な強度を付与することなどを考慮するとおよそ1~2mm程度であるのが好ましい。

[0060]

また発泡シートの密度もとくに限定はされないが、やはり積層体に十分な強度を付与することなどを考慮すると0.05~0.5g/cm³程度の範囲内で、かつ型内発泡成形体よりも高密度であるのが好ましい。

〈熱可塑性ポリエステル系樹脂積層体〉

上記で説明した予備発泡粒子とフィルムまたはシートとを用いて、本発明の熱可塑性ポリエステル系樹脂積層体を製造する方法としては、前述したように、閉鎖しうるが密閉し得ない金型の型内の、所定の位置に、フィルムまたはシートを装着して型締めしたのち、上記型内に予備発泡粒子を充てんし、さらに加熱媒体としてスチームなどを導入して型内発泡成形することによって、型内発泡成形体の成形と同時に、当該型内発泡成形体に、上記フィルムまたはシートを直接に積層、一体化する方法が好ましい。

[0061]

このときの加熱媒体としては、スチーム以外にも熱風やオイルなどを使用する ことができるが、効率的に成形を行う上ではスチームが最も有効である。

スチームで型内発泡成形する場合には、前述したように汎用の発泡成形機を使用して、通常の成形条件で発泡成形すればよい。すなわち予備発泡粒子を金型へ充てんした後、まず低圧で一定時間、スチームを金型内へ吹き込んで、粒子間のエアーを外部へ排出し、ついで吹き込むスチームの圧を昇圧して予備発泡粒子を二次発泡させるとともに、発泡粒子同士、ならびに発泡粒子とフィルムまたはシートとを融着するのが一般的な方法である。

[0062]

また予備発泡粒子を、あらかじめ密閉容器に入れて、炭酸ガス、窒素、ヘリウム等の不活性ガスを圧入した後、金型での型内発泡成形に使用する直前まで、圧

入したガスの雰囲気下に保持することで、予備発泡粒子の、金型での型内発泡成 形時の膨張力をより大きくして、良好な発泡成形体、ならびに積層体を得ること もできる。

型内発泡成形時の型内の温度、すなわち上記の場合は型内に導入するスチームの温度は、前述したように90~130℃の範囲内である必要がある。その理由は前述した通りである。なお型内の温度は、上記の範囲内でもとくに100~125℃程度であるのが好ましく、110~125℃程度であるのがさらに好ましい。

[0063]

上記のようにして予備発泡粒子を型内発泡成形するとともに、フィルムまたはシートを積層、一体化したのち、製造された積層体を型内から取り出さずに、さらに90℃以上の温度で60~1200秒間程度、型内で保熱のために保持してやると、型内発泡成形体の結晶化が促進され、またフィルムまたはシートとして結晶性のものを使用した場合には、当該フィルムやシートの結晶化も促進されるために、積層体の耐熱性を向上することができる。

[0064]

熱可塑性ポリエステル系樹脂の場合、一般に結晶化度20%が耐熱性の目安となるが、上記の条件で結晶化を促進させてやった場合、型内発泡成形体の結晶化度は20%以上、フィルムやシートの結晶化度は25%以上となるため、積層体に十分な耐熱性を付与することが可能である。

上記の保持後、冷却したのち型内から取り出すと、本発明の熱可塑性ポリエス テル系樹脂積層体が得られる。なお耐熱性が要求されない場合には、型内発泡成 形後、保熱のために保持せずに冷却したのち、型内から取り出してやればよい。

[0065]

かくして得られた本発明の熱可塑性ポリエステル系樹脂積層体は、前述したようにフィルムまたはシートの、常温における、型内発泡成形体からのはく離強度が5N/25mm以上という、この両者が強固に積層、一体化されたものとなり、積層の効果が十分に発揮されるため、その表面が平滑で印刷性などがよく、美麗で外観にすぐれ、しかも高強度で耐衝撃性などにもすぐれるといったさまざま

な要求を十分に満足することが可能となる。

[0066]

したがって本発明の熱可塑性ポリエステル系樹脂積層体は、たとえば輸送用コンテナ (通函) などの容器、壁材、床材などの建材その他の用途に好適に使用することができる。

またかかる積層体は、その全体が熱可塑性ポリエステル系樹脂にて形成され、接着剤などの異種の成分を含まないため、上述した各種の用途に使用後、再利用することが可能である。使用済みの積層体をこのように再利用することにより、資源の有効な再利用化とゴミの減量化に貢献できるとともに、積層体の低コスト化を図ることもできる。

[0067]

なお剥離強度の上限についてはとくに限定されず、後述するはく離試験を行った際に、型内発泡成形体とフィルムまたはシートとが、その層間ではく離せず、 型内発泡成形体の破壊が発生する程度に強固に一体化していてもよい。

ただし、上述した容器や建材などに使用する場合、型内発泡成形体とフィルムまたはシートとの、常温でのはく離強度は、50N/25mm以下、とくに15~30N/25mm程度であれば十分である。

[0068]

なお本発明の熱可塑性ポリエステル系樹脂積層体は、以上で説明した型内発泡成形による製造方法の他に、たとえばあらかじめ型内発泡成形しておいた型内発泡成形体と、フィルムまたはシートとを、当該フィルムまたはシートを型内発泡成形体の表面形状に対応させて成形しつつ、型内発泡成形体の表面に積層するための金型を備えた熱プレスを用いて、およそ140~220℃程度に加熱しつつプレスして積層、一体化することによっても製造することができる。

[0069]

この際、フィルムまたはシートの、常温における、型内発泡成形体からのはく 離強度を5N/25mm以上とするためには、積層する両者の結晶化度を、いず れも15%以下程度としてやればよい。

型内発泡成形体、ならびにフィルムまたはシートのうちのいずれか一方でも結

晶化度が15%を超えた場合には、熱プレス時の融着性が低下して、両者間のは く離強度を上記の範囲とすることができないだけでなく、熱プレス終了後に金型 から取り出す時点ですでにはく離が発生する場合もあり、実用的な強度を有する 積層体を製造できないおそれがある。

[0070]

型内発泡成形体の結晶化度を上記の範囲にするには、前述した型内発泡成形法による積層体の製造方法の場合と同様に、その分子構造をモディファイすることによって結晶化ピーク温度を高くした熱可塑性ポリエステル系樹脂にて製造した予備発泡粒子を用いて型内発泡成形を行った後、直ちに冷却して結晶化の進行を抑制してやればよい。

上記型内発泡成形体と積層する、結晶化度が15%以下のフィルムまたはシートとしては、前記と同様のものが、いずれも使用可能である。ただし、より確実に両者を積層、一体化するために、上記フィルムまたはシートとしては、その結晶化度が2~8%程度のものを使用するのがさらに好ましい。

[0071]

積層体に耐熱性を付与するためには、熱プレス後の積層体を、先の場合と同様に90℃以上の温度で60~1200秒間程度、型内で保熱のために保持して、型内発泡成形体、ならびにフィルムまたはシートの結晶化度を、いずれも20%以上に促進させてやればよい。

[0072]

【実施例】

以下、実施例、比較例をあげて、この発明のすぐれている点を具体的に説明する。

なお、使用した熱可塑性ポリエステル系樹脂における結晶化ピーク温度、ならびに予備発泡粒子、フィルム、シート、型内発泡成形体などの結晶化度は、いずれも前述したように日本工業規格JIS K7121所載の測定方法に準じて測定した結果より求めた。

[0073]

また、イソフタル酸および/またはシクロヘキサンジメタノールの含有割合は

、それぞれ下記の方法で測定した。

イソフタル酸の含有割合の測定

試料約100mgを耐圧テフロン容器中に秤量後、和光純薬工業社製の吸光分析用ジメチルスルホキシド10mlと、5N水酸化ナトリウムーメタノール溶液6mlとを加えたのち、上記耐圧テフロン容器をSUS製の耐圧加熱容器に入れて確実に密閉後、100℃で15時間加熱した。

[0074]

つぎに、加熱後の耐圧加熱容器を室温冷却し、完全に冷却した状態で、耐圧テフロン容器を取り出し、内容物を200mlビーカーに移して150ml程度まで蒸留水を加えた。

つぎに、内容物が完全に溶解したことを確認後、塩酸にてpH6.5~7.5 に中和し、中和後200mlまでメスアップしたものをさらに蒸留水で10倍に 希釈して試料溶液とした。

[0075]

つぎにこの試料溶液と、イソフタル酸標準溶液とを用いて、高速液体クロマトグラフ(HPLC)装置にて下記の条件で測定を行った。イソフタル酸標準溶液としては、東京化成工業社製のイソフタル酸試薬を蒸留水で溶解したものを使用した。

装置:Waters HPLC LC-module1

カラム: GL社製 Inertsil ODS-2 5μm (4.6×250)

カラム温度:常温

ポンプ温度:常温

移動相: 0. 1%リン酸/アセトニトリル=80/20

流速: 0. 5 m l / m i n

分析時間:50分

注入量:50μ1

検出波長:210nm

つぎに、標準溶液から得たイソフタル酸のピーク面積をX軸に、濃度をY軸に

とって検量線を作成し、得られた検量線を使用して、試料溶液中のイソフタル酸の濃度 (μg/ml) を算出した。

[0076]

そして上記濃度から、次式を使用して熱可塑性ポリエステル系樹脂中のイソフタル酸(IPA)の含有割合(重量%)を計算した。

[0077]

【数2】

[0078]

シクロヘキサンジメタノールの含有割合の測定

試料約100mgを耐圧テフロン容器中に秤量後、和光純薬工業社製の吸光分析用ジメチルスルホキシド10m1と、5N水酸化ナトリウムーメタノール溶液6m1とを加えたのち、上記耐圧テフロン容器をSUS製の耐圧加熱容器に入れて確実に密閉後、100℃で15時間加熱した。

つぎに、加熱後の耐圧加熱容器を室温冷却し、完全に冷却した状態で、耐圧テフロン容器を取り出し、内容物を100m1ビーカーに移して70m1程度まで特級試薬メタノールを加えた。

[0079]

つぎに、内容物が完全に溶解したことを確認後、塩酸にてpH6.5~7.5 に中和し、中和後100mlまでメスアップしたものを特級試薬アセトンで10 倍に希釈して試料溶液とした。

つぎにこの試料溶液と、シクロヘキサンジメタノール標準溶液とを、それぞれ 別個に10m1遠沈管中に採取し、遠心分離しながら溶媒を蒸発乾固させたのち 、東京化成工業社製のTMS化剤0.2m1を加えて60℃で1時間、加熱した

[0080]

そして加熱後の液を、ガスクロマトグラフ(GC)装置を用いて、下記の条件

特平11-255887

で測定した。

装置:Perkin Elmer GC AutoSystem

カラム: DB-5 (0. $25 \text{mm} \phi \times 30 \text{m} \times 0$. $25 \mu \text{m}$)

オーブン温度:100℃ (2分間)~R1~200℃~R2~320℃ (5分 間)

昇温速度: R1=10℃/分、R2=40℃/分

分析時間:20分間

注入温度:300℃

検出器: FID (300℃)

ガス圧力: 18 p s i

つぎに、標準溶液から得たシクロヘキサンジメタノールのTMS化物のピーク 面積をX軸に、濃度をY軸にとって検量線を作成し、得られた検量線を使用して 、試料溶液中のシクロヘキサンジメタノールの濃度(μg/m1)を算出した。

[0081]

そして上記濃度から、次式を使用して熱可塑性ポリエステル系樹脂中のシクロ ヘキサンジメタノール (CHDM) の含有割合 (重量%) を計算した。

[0082]

【数3】

[0083]

また予備発泡粒子の嵩密度、および発泡シートの密度は、下記の方法で測定し た。

嵩密度、密度の測定

日本工業規格JIS K6767に所載の方法に準拠して、次式により、予備 発泡粒子の嵩密度(g/ cm^3)、および発泡シートの密度(g/ cm^3)を求め た。

[0084]

【数4】

[0085]

また、各実施例、比較例で製造した熱可塑性ポリエステル系樹脂積層体における、フィルムまたはシートの、型内発泡成形体からのはく離強度(常温)は、下記の方法で測定した。

はく離強度の測定

各実施例、比較例で製造した積層体を切り出して、フィルムまたはシートが積層された面の寸法が長さ160mm、幅25mmであるサンプル(厚みは積層体の厚み=20mm)を作製した。

[0086]

つぎにこのサンプルから、測定前にあらかじめ、長さ100mmにわたってフィルムまたはシートをはく離したのち、テンシロン万能試験機 [(株)オリエンテック製のUCT-10T] を用いて、常温環境下で、上記サンプルの、互いにはく離された型内発泡成形体の先端と、フィルムまたはシートの先端とを180°方向に引っ張った際のはく離強度 (N/25mm) を測定した。試験条件は下記のとおり。

[0087]

引張速度:200mm/分

引張距離:50mm

さらに各実施例、比較例で製造した熱可塑性ポリエステル系樹脂積層体の表面 平滑性と、全体の衝撃強度を示す落球衝撃値、ならびに上記積層体のうち型内発 泡成形体における発泡粒子の融着率は、それぞれ下記の方法で測定、評価した。

表面平滑性の評価

その表面に、印刷用黒色インクを均一に塗布したゴム製のロールを、各実施例、比較例で製造した熱可塑性ポリエステル系樹脂積層体の、フィルムまたはシートが積層された表面上で転動させることによって、ロール表面の印刷用黒色インクを、上記フィルムまたはシートが積層された表面に転写、印刷した。

[0088]

そして印刷結果を目視にて観察して、印刷の抜けがなかったものを表面平滑性 良好(O)、表面の凹凸に起因して少しでも抜けが見られたものを表面平滑性不 良(×)として、その外観を評価した。

落球衝撃値の測定

各実施例、比較例で製造した熱可塑性ポリエステル系樹脂積層体を切り出して、フィルムまたはシートが積層された面の寸法が長さ215mm、幅40mmであるサンプル(厚みは積層体の厚み=20mm)を作製した。

[0089]

つぎにこのサンプルを、155mmのスパンで配置された一対の保持部材上に、フィルムまたはシートが積層された面を上にして載置したのち、両保持部材の中間位置で、かつサンプルの幅方向の中心位置に、所定の高さから重さ321gの鋼球を落下させて、サンプルの破壊の有無を観察した。

そしてこの試験を、鋼球を落下させる高さを違えて繰り返し行って、サンプルが破壊された高さの最低値を落球衝撃値(cm)として求めて、積層体の強度を評価した。

[0090]

融着率の測定

各実施例、比較例で製造した熱可塑性ポリエステル系樹脂積層体を折り曲げて、フィルムまたはシートと直交する方向に破断させたのち、破断面に存在する全ての発泡粒子の個数と、そのうち粒子自体が材料破壊した発泡粒子の個数とを計数した。そして次式により、粒子同士の融着性の基準となる融着率(%)を求めた。

[0091]

【数5】

[0092]

実施例1

〈予備発泡粒子の製造〉

エチレングリコールと、イソフタル酸およびテレフタル酸とを重縮合反応させて合成された熱可塑性ポリエステル系樹脂〔イソフタル酸の含有割合:1.8重量%、1,4-シクロヘキサンジメタノールの含有割合:0重量%、結晶化ピーク温度:135.0℃、IV値:0.80〕100重量部と、改質剤としてのピロメリット酸二無水物0.30重量部と、改質助剤としての炭酸ナトリウム0.03重量部とを押出機〔口径:65mm、L/D比:35〕に投入し、スクリューの回転数50rpm、バレル温度270~290℃の条件で溶融、混合しながら、バレルの途中に接続した圧入管から、発泡剤としてのブタン(n-ブタン/イソブタン=7/3)を、混合物に対して1重量%の割合で圧入した。

[0093]

つぎに溶融状態の混合物を、バレルの先端に接続したマルチノズル金型〔直線上に、直径 0.8 mmのノズルが 15 個、配置されたもの〕から押出して予備発泡させたのち、直ちに冷却水槽で冷却した。

そして、冷却されたストランド状の発泡体を十分に水切りしたのち、ペレタイ ザーを用いて小粒状に切断して予備発泡粒子を製造した。

得られた予備発泡粒子の嵩密度は 0. 14 g/c m³、粒径は 1. 4~2. 5 mm、結晶化度は 4. 8%であった。

〈熱可塑性ポリエステル系樹脂積層体の製造〉

縦300mm、横400mm、厚み20mmの型内発泡成形体を製造するための型内の、上記縦300mm、横400mmの面に対応する位置に、同寸法の非発泡のPETフィルム [結晶化度:4%、厚み:200μm] を装着して型締めしたのち、この型内に、上記で製造した予備発泡粒子を充てんした。

[0094]

つぎに上記型内に、まず106 \mathbb{C} 、0.02 MPaのスチームを15 秒間、ついで116 \mathbb{C} 、0.07 MPaのスチームを45 秒間、導入して、予備発泡粒子を加熱膨張させつつ融着させて型内発泡成形体を成形するとともに、PETフィルムと積層、一体化させた。

そしてこの状態で120秒間、保熱のために保持したのち冷却して、熱可塑性 ポリエステル系樹脂積層体を製造した。

[0095]

得られた積層体は、型内発泡成形体とPETフィルムとのはく離強度が26. 0 N/25 mmと高く、また型内発泡成形体を形成する発泡粒子の融着率が70%であって良好な融着性を示しているとともに、落球衝撃値が43 cmと高く高強度で耐衝撃性にすぐれる上、表面平滑性も良好で外観にすぐれたものであった。また型内発泡成形体の結晶化度は28.6%、PETフィルムの結晶化度は25.6%といずれも促進されており、このことから積層体は、強度および外観にすぐれるだけでなく耐熱性にもすぐれることがわかった。

[0096]

実施例2

〈予備発泡粒子の製造〉

熱可塑性ポリエステル系樹脂として、エチレングリコールおよび1,4-シクロヘキサンジメタノールと、テレフタル酸とを重縮合反応させて合成されたもの「イソフタル酸の含有割合:0重量%、1,4-シクロヘキサンジメタノールの含有割合:0.9重量%、結晶化ピーク温度:136.7℃、IV値:0.80〕100重量部を使用したこと以外は実施例1と同様にして、予備発泡粒子を製造した。

[0097]

得られた予備発泡粒子の嵩密度は0.14g/cm³、粒径は1.4~2.5 mm、結晶化度は2.5%であった。

〈熱可塑性ポリエステル系樹脂積層体の製造〉

実施例1で使用したのと同じ、縦300mm、横400mm、厚み20mmの

型内発泡成形体を製造するための型内の、上記縦300mm、横400mmの面に対応する位置に、実施例1で使用したのと同じPETフィルム [結晶化度:4%、厚み:200μm] を装着して型締めしたのち、この型内に、上記で製造した予備発泡粒子を充てんした。

[0098]

つぎに上記型内に、まず106℃、0.02MPaのスチームを15秒間、ついで122℃、0.09MPaのスチームを45秒間、導入して、予備発泡粒子を加熱膨張させつつ融着させて型内発泡成形体を成形するとともに、PETフィルムと積層、一体化させた。

そしてこの状態で120秒間、保熱のために保持したのち冷却して、熱可塑性 ポリエステル系樹脂積層体を製造した。

[0099]

得られた積層体は、型内発泡成形体とPETフィルムとのはく離強度が25. 0N/25mmと高く、また型内発泡成形体を形成する発泡粒子の融着率が64%であって良好な融着性を示しているとともに、落球衝撃値が42cmと高く高強度で耐衝撃性にすぐれる上、表面平滑性も良好で外観にすぐれたものであった。また型内発泡成形体の結晶化度は28.2%、PETフィルムの結晶化度は28.3%といずれも促進されており、このことから積層体は、強度および外観にすぐれるだけでなく耐熱性にもすぐれることがわかった。

[0100]

実施例3

〈予備発泡粒子の製造〉

熱可塑性ポリエステル系樹脂として、エチレングリコールと、イソフタル酸およびテレフタル酸とを重縮合反応させて合成されたもの〔イソフタル酸の含有割合:7.3重量%、1,4-シクロヘキサンジメタノールの含有割合:0重量%、結晶化ピーク温度:153.9℃、IV値:0.72〕100重量部を使用するとともに、改質剤としてのピロメリット酸二無水物の量を0.25重量部としたこと以外は実施例1と同様にして、予備発泡粒子を製造した。

[0101]

特平11-255887

得られた予備発泡粒子の嵩密度は 0. 1 4 g / c m³、粒径は 1. 4 ~ 2. 5 mm、結晶化度は 3. 0 %であった。

〈熱可塑性ポリエステル系樹脂積層体の製造〉

実施例1で使用したのと同じ、縦300mm、横400mm、厚み20mmの型内発泡成形体を製造するための型内の、上記縦300mm、横400mmの面に対応する位置に、実施例1で使用したのと同じPETフィルム〔結晶化度:4%、厚み:200μm〕を装着して型締めしたのち、この型内に、上記で製造した予備発泡粒子を充てんした。

[0102]

つぎに上記型内に、まず106℃、0.02MPaのスチームを15秒間、ついで112℃、0.05MPaのスチームを45秒間、導入して、予備発泡粒子を加熱膨張させつつ融着させて型内発泡成形体を成形するとともに、PETフィルムと積層、一体化させた。

そしてこの状態で120秒間、保熱のために保持したのち冷却して、熱可塑性 ポリエステル系樹脂積層体を製造した。

[0103]

得られた積層体は、型内発泡成形体とPETフィルムとのはく離強度が28. 0N/25mmと高く、また型内発泡成形体を形成する発泡粒子の融着率が93 %であって良好な融着性を示しているとともに、落球衝撃値が51cmと高く高 強度で耐衝撃性にすぐれる上、表面平滑性も良好で外観にすぐれたものであった 。また型内発泡成形体の結晶化度は25.4%、PETフィルムの結晶化度は2 5.2%といずれも促進されており、このことから積層体は、強度および外観に すぐれるだけでなく耐熱性にもすぐれることがわかった。

[0104]

実施例4

型内発泡成形体に積層、一体化するフィルムとして、結晶化度が7.5%で、かつ厚みが500μmである非発泡のPETフィルムを使用したこと以外は実施例1と同様にして、熱可塑性ポリエステル系樹脂積層体を製造した。

得られた積層体は、型内発泡成形体とPETフィルムとのはく離強度が22.

0N/25mmと高く、また型内発泡成形体を形成する発泡粒子の融着率が70%であって良好な融着性を示しているとともに、落球衝撃値が75cmと高く高強度で耐衝撃性にすぐれる上、表面平滑性も良好で外観にすぐれたものであった。また型内発泡成形体の結晶化度は28.6%、PETフィルムの結晶化度は29.6%といずれも促進されており、このことから積層体は、強度および外観にすぐれるだけでなく耐熱性にもすぐれることがわかった。

[0105]

実施例5

型内発泡成形体に積層、一体化するフィルムとして、非晶性(結晶化度:0%)で、かつ厚みが200μmである非発泡のPETフィルムを使用したこと以外は実施例1と同様にして、熱可塑性ポリエステル系樹脂積層体を製造した。

得られた積層体は、型内発泡成形体と非晶性PETフィルムとのはく離強度が32.0N/25mmと高く、また型内発泡成形体を形成する発泡粒子の融着率が70%であって良好な融着性を示しているとともに、落球衝撃値が44cmと高く高強度で耐衝撃性にすぐれる上、表面平滑性も良好で外観にすぐれたものであった。

[0106]

実施例 6

〈発泡シートの製造〉

エチレングリコールと、イソフタル酸およびテレフタル酸とを重縮合反応させて合成された熱可塑性ポリエステル系樹脂〔イソフタル酸の含有割合:1.0重量%、結晶化ピーク温度:132.0℃〕100重量部と、改質剤としてのピロメリット酸二無水物0.30重量部と、改質助剤としての炭酸ナトリウム0.03重量部とを押出機〔口径:65mm、L/D比:35〕に投入し、スクリューの回転数50rpm、バレル温度270~290℃の条件で溶融、混合しながら、バレルの途中に接続した圧入管から、発泡剤としてのブタン(n-ブタン/イソブタン=7/3)を、混合物に対して1重量%の割合で圧入した。

[0107]

つぎに溶融状態の混合物を、バレルの先端に接続したサーキュラー金型〔スリ

ット幅: 0.4 mm、内径: 60 mm〕から筒状に押出して発泡させるとともに、その内面を、20℃の冷却水を通水して冷却したマンドレルに接触させて、当該マンドレル上を進行させることで急冷した。また外面は、エアーリングからエアーを吹きかけて冷却した。

そして冷却された円筒状の発泡体を切り開いて巻き取ることで発泡シートを製造した。

[0108]

得られた発泡シートは結晶化度が7.0%、厚みが1.0mmで、かつ密度が0.2g/cm³であった。

〈熱可塑性ポリエステル系樹脂積層体の製造〉

先の各実施例で使用したのと同じ、縦300mm、横400mm、厚み20mmの型内発泡成形体を製造するための型内の、上記縦300mm、横400mmの面に対応する位置に、上記で製造した発泡シートを同寸法に切り出して装着したこと以外は実施例2と同様にして、熱可塑性ポリエステル系樹脂積層体を製造した。

[0109]

得られた積層体は、型内発泡成形体と発泡シートとのはく離強度が22.0N /25mmと高く、また型内発泡成形体を形成する発泡粒子の融着率が64%で あって良好な融着性を示しているとともに、落球衝撃値が41cmと高く高強度 で耐衝撃性にすぐれる上、表面平滑性も良好で外観にすぐれたものであった。ま た型内発泡成形体の結晶化度は28.2%、発泡シートの結晶化度は28.5% といずれも促進されており、このことから積層体は、強度および外観にすぐれる だけでなく耐熱性にもすぐれることがわかった。

[0110]

実施例7

熱可塑性ポリエステル系樹脂として、エチレングリコールとテレフタル酸とを 重縮合反応させて合成されたPET [結晶化ピーク温度:126.3℃]を使用 したこと以外は実施例6と同様にして、発泡シートを製造した。

得られた発泡シートは結晶化度が12.0%、厚みが1.0mmで、かつ密度

が0.2g/cm³であった。

[0111]

そして上記発泡シートを使用したこと以外は実施例6と同様にして、熱可塑性 ポリエステル系樹脂積層体を製造した。

得られた積層体は、型内発泡成形体と発泡シートとのはく離強度が18.0N /25mmと高く、また型内発泡成形体を形成する発泡粒子の融着率が64%で あって良好な融着性を示しているとともに、落球衝撃値が39cmと高く高強度 で耐衝撃性にすぐれる上、表面平滑性も良好で外観にすぐれたものであった。ま た型内発泡成形体の結晶化度は28.2%、発泡シートの結晶化度は30.6% といずれも促進されており、このことから積層体は、強度および外観にすぐれる だけでなく耐熱性にもすぐれることがわかった。

[0112]

比較例1

得られた予備発泡粒子の嵩密度は 0. 14 g/c m³、粒径は 1. 4~2. 5 mm、結晶化度は 9. 4%であった。

[0113]

そして上記予備発泡粒子を使用したこと以外は実施例1と同様にして、熱可塑性ポリエステル系樹脂積層体を製造した。

得られた積層体は、型内発泡成形体とPETフィルムとのはく離強度が3.0 N/25mmと低く、また型内発泡成形体を形成する発泡粒子の融着率が34%であって融着性も不十分であった。また表面平滑性は良好で外観にすぐれていたが、落球衝撃値は24cmと低く、強度が不十分で耐衝撃性に劣っていた。

[0114]

比較例2

型内発泡成形体に積層、一体化するフィルムとして、結晶化度が25.0%で

、かつ厚みが200μmである非発泡のPETフィルムを使用したこと以外は実施例1と同様にして、熱可塑性ポリエステル系樹脂積層体を製造することを試みたが、型出ししたところ、型内発泡成形体とPETフィルムとが全く融着しておらず、積層体を製造することはできなかった。

[0115]

以上の結果を、実施例1で使用したのと同じ予備発泡粒子を用いて、実施例1 と同条件で型内発泡成形して得た、単品の型内発泡成形体(従来例1)の結果と あわせて表1に示す。

[0116]

【表1】

	熱可塑性ポリエス	ポリエステ	テル系樹脂	光確	フィルム	フィルムorシート	熱可塑性	熱可塑性ポリエステル系樹脂積層体	儿系樹脂	積層体
	- PA 含有割合 (重量%)	CHDM 35有割合 (重量%)	部記 パーク 調政(で)	発泡粒子 の 結晶化度	種別	結晶化度 (%)	(古〈離)強魔 (N/25mm)	型内発泡成形体の配置を	路球 衝擊值 (cm)	表面中海衛
実施例1	1.8	0	135.0	8.4	71114	4.0	26.0	<u></u>	43	0
実施例2	0	6.0	136.7	2.5	74114	4.0	25.0	64	42	0
実施例3	7.3	0	153.9	3.0	74114	4.0	28.0	93	51	0
実施例4	1.8	0	135.0	4.8	74164	7.5	22.0	22	75	0
実施例5	1.8	0	135.0	4.8	74117	0	32.0	22	44	0
実施例6	0	6'0	136.7	2.5	発泡小	7.0	22.0	64	41	0
実施例了	0	6'0	136.7	2.5	発泡小	12.0	18.0	64	39	0
比較例1	0	0	126.3	9.4	74117	4.0	3.0	34	24	0
比較例2	1.8	0	135.0	4.8	71114	25.0	1	70		1
従来例1	1.8	0	135.0	4.8	なし		1	70	20	×



表より、結晶化ピーク温度が130℃未満である熱可塑性ポリエステル系樹脂にて形成された、結晶化度が8%を超える予備発泡粒子を用いて製造された、型内発泡成形体とフィルムとのはく離強度が3.0N/25mmであった比較例1の積層体は、落球衝撃値の値が、フィルムを積層していない単品の型内発泡成形体である従来例1とあまり変わらず、積層の効果が十分に発揮されていないことがわかった。

[0118]

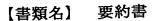
また、結晶化度が15%を超えるフィルムを用いた比較例2は、前述したよう にフィルムと型内発泡成形体とを一体化することすらできなかった。

これに対し、本発明の製造方法にて製造した、型内発泡成形体と、フィルムまたはシートとのはく離強度が5.0N/25mm以上である各実施例の積層体はいずれも、外観が良好である上、落球衝撃地の値が、上記従来例1に比べて著しく改善されており、積層の効果が十分に発揮されていることが確認された。

[0119]

【発明の効果】

以上、詳述したように本発明によれば、積層の効果が十分に発揮されるため、 その表面が平滑で印刷性などがよく、美麗で外観にすぐれ、しかも高強度で耐衝 撃性などにもすぐれるといったさまざまな要求を十分に満足しうる、新規な熱可 塑性ポリエステル系樹脂積層体と、その製造方法とを提供できるという特有の作 用効果を奏する。



【要約】

【課題】 積層の効果が十分に発揮されるため、その表面が平滑で印刷性などがよく、美麗で外観にすぐれ、しかも高強度で耐衝撃性などにもすぐれるといったさまざまな要求を十分に満足しうる、新規な熱可塑性ポリエステル系樹脂積層体と、その製造方法とを提供する。

【解決手段】 積層体は、ともに熱可塑性ポリエステル系樹脂にて形成された、予備発泡粒子からなる型内発泡成形体と、フィルムまたはシートとを、常温におけるはく離強度が5 N / 2 5 m m 以上となるように積層、一体化したものである。また製造方法は、結晶化度が15%以下のフィルムまたはシートを装着した型内に、結晶化ピーク温度が130℃以上の熱可塑性ポリエステル系樹脂にて形成された、結晶化度が8%以下の予備発泡粒子充てんして型内発泡成形する。

【選択図】 なし



出願人履歴情報

識別番号

[000002440]

1. 変更年月日

1995年 8月10日

[変更理由]

住所変更

住 所

大阪市北区西天満二丁目4番4号

氏 名

積水化成品工業株式会社